

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/31092 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11675
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Oktober 2001 (09.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 50 382.9 11. Oktober 2000 (11.10.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungstaaten mit Ausnahme von US*): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40599 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KRUPP, Ute [DE/DE]; Eduard-Lucas-Straße 26a, 45131 Essen (DE); MEIER, Frank [DE/DE]; Auf'm Winkel 14, 40589 Düsseldorf (DE); VON RYBINSKI, Wolfgang [DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE); VOIGT, Andreas
- [DE/DE]; Ahrenshooper Strasse 97, 13051 Berlin (DE); SUKHOROUKOV, Gleb [RU/DE]; Feuerbachstrasse 35, 14471 Potsdam (DE); ANTIPOV, Alexei, A. [RU/DE]; In der Feldmark 7, 14476 Golm bei Potsdam (DE); DONATH, Edwin [DE/DH]; Dreetzer Strasse 1, 16845 Gießenhorst (DE); MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Dr.-Gebauer-Strasse 21, 55411 Bingen (DE); SEIBT, Horst [DE/DE]; Revalter Strasse 10, 10245 Berlin (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE INCLUSION OF PERFUME OILS IN WASHING AND CLEANING AGENTS OR COSMETICS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM EINBRINGEN VON PARFÜMÖLEN IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL ODER KOSMETIKA

(57) Abstract: The invention relates to a method for the inclusion of perfume oils in washing and cleaning agents or cosmetics, comprising the following steps: (a) preparation of an emulsion of liquid template particles, comprising at least one perfume oil, in a continuous liquid or gel phase, with at least one amphiphilic polyelectrolyte, polyelectrolyte complex or a copolymer of charged hydrophilic monomers and oil-soluble monomers, dissolved in the liquid template particles and/or the continuous phase and a film is formed at the phase boundary between the liquid template particles and the continuous phase; (b) application of a shell to the film formed at the phase boundary and (d) inclusion of the coated template particles comprising perfume oils in washing and cleaning agents or cosmetics.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von Parfümölen in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika, umfassend die Schritte: (a) Bereitstellen einer Emulsion von flüssigen Templatpartikeln, die mindestens ein Parfümöl umfassen, in einer kontinuierlichen Flüssig- oder Gelpause, wobei in den flüssigen Templatpartikeln und/oder der kontinuierlichen Phase mindestens ein amphiphiler Polyelektrolyt oder Polyelektrolytkomplex oder ein Copolymer aus geladenen hydrophilen Monomeren und öllöslichen Monomeren gelöst ist, und wobei an der Phasengrenze zwischen dem flüssigen Templatpartikel und der kontinuierlichen Phase ein Film gebildet wird; (b) Aufbringen einer Hülle auf den an der Phasengrenze gebildeten Film; und (c) Einbringen der umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika.

WO 02/31092 A2

**Verfahren zum Einbringen von Parfümölen in Wasch- und Reinigungsmittel
oder Kosmetika**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von Parfümölen in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika.

DE 198 12 083.4, DE 199 07 552.2, EP 98 113 181.6 und WO 99/47252 offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Polyelektrolythülle beschichteten Kapseln durch schichtweises Aufbringen von Polyelektrolyten auf Templatpartikel. Ein Vorteil dieses Verfahrens gegenüber früheren Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln besteht darin, daß monodisperse Kapseln mit definiert eingestellter Wandstärke hergestellt werden können. Auch flüssige Templatpartikel können beschichtet werden. Da flüssige Templatpartikel jedoch eine vergleichsweise geringe Stabilität aufweisen, ist dieses Verfahren für Anwendungen in großtechnischem Maßstab, z.B. für den Einsatz in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie oder in Kosmetika, nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Umhüllung flüssiger Templatpartikel bereitzustellen, bei dem die Nachteile des Standes der Technik mindestens teilweise beseitigt sind, und mit dessen Hilfe sich Wirkstoffe in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika einbringen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Einbringen von Parfümölen in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika, umfassend die Schritte (a) Bereitstellen einer Emulsion von flüssigen Templatpartikeln, die mindestens ein Parfümöl umfassen, in einer kontinuierlichen Flüssig- oder Gelphase, wobei in den flüssigen Templatpartikeln und/oder der kontinuierlichen Phase mindestens ein amphiphiler Polyelektrolyt oder Polyelektrolytkomplex und/oder mindestens ein

Copolymer aus geladenen hydrophilen Monomeren und öllöslichen Monomeren gelöst ist, wobei an der Phasengrenze zwischen dem flüssigen Templatpartikel und der kontinuierlichen Phase einen Film gebildet wird; (b) Aufbringen einer Hülle auf den an der Phasengrenze gebildeten Film; und (c) Einbringen der umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch Filmbildung an der Phasengrenze zwischen dem flüssigen Templatpartikel und der kontinuierlichen Flüssig- oder Gelphase eine Stabilisierung der flüssigen Templatpartikel erzielt wird, welche das nachfolgende Aufbringen einer Hülle erheblich erleichtert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Verkapselung und anschließende Einbringung in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika von beliebigen kolloidalen flüssigen Partikeln, z.B. emulgierten Ölträpfchen, die mindestens ein Parfümöl umfassen, in einer kontinuierlichen wässrigen oder nicht-wässrigen Flüssigphase oder Gelphase. Dabei können flüssige Templatpartikel verwendet werden, die ein oder mehrere Parfümöle enthalten, oder die flüssigen Templatpartikel selber stellen Parfümöle dar. Im ersten Fall können die zusätzlichen Parfümöle ebenfalls als Templatpartikel dienen.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einbringen von Parfümölen in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika wird zwischen Schritt (b) und (c) eine Aufarbeitung und gegebenenfalls eine Isolierung der umhüllten Templatpartikel durchgeführt. So können die in Schritt (b) hergestellten umhüllten Templatpartikel beispielsweise durch Sprühtröcknung oder Gefriertrocknung als Feststoffpartikel gewonnen werden. Daneben sind auch Filtration bzw. Ultrafiltration oder Zentrifugation zur Abtrennung möglich.

Parfümöl oder andere Duftstoffe werden zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der

technischen Leistung (Reinigungs- bzw. Pflegeerlebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen die flüssigen Templatpartikel mehrere Parfümöl. Solche Mischungen verschiedener Parfümöl sind insbesondere dann von Vorteil, wenn es beabsichtigt ist, bei den Endprodukten bestimmte Duftnoten hervorzu rufen oder die Duftwirkung in Abhängigkeit von der Zeit oder verschiedener Umweltparameter einzustellen. So kann es von Vorteil sein, neben intensiv duftenden Wirkstoffen auch solche zuzugeben, die sich durch langsamere Duftfreisetzung auszeichnen, um beispielsweise einen langanhaltenden Duft von gewaschenen Textilien zu erzielen.

Als Parfümöl können insbesondere Parfümöl oder Mischungen von Parfümölen verwendet werden, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln oder Kosmetika eingesetzt werden. So können als Parfümöl bzw. Duftstoffe einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallypropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicat, Floramat, Melusat und Jasmacyclat. Zu nennen sind hier auch die Ester von Duftalkoholen mit anorganischen Säuren oder organischen Säuren, wie sie im Stand der Technik offenbart werden.

Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon.

Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, dass sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

geeignete Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Weiterhin seien als natürliche Duftstoffe genannt: Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel), Stengeln und Blättern (Geranium, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Muskat), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamom, Costus, Iris, Calamus, Vetiver), Hölzern (Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opopanax, Labdanum). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum.

Weitere Verbindungen, die noch als Riechstoffe verwendet werden können, sind: Nitrile, Sulfide, Oxime, Acetale, Ketale, Säuren, Schiffsche Basen, heterocyclische Stickstoffverbindungen (Indol, Chinolin) Pyrazine, Amine (anthranilate), Amide, Halogenorganische Verbindungen (Roseacetat), nitrierte Verbindungen

(Nitromoschus), heterocyclische Schwefelverbindungen (Thiazole) und heterocyclische Sauerstoffverbindungen (Epoxide).

Beispiele für Parfümöl, die besonders bevorzugt in Wasch- und Reinigungsmitteln und Kosmetika verwendet werden, sind: Orangenöl, insbesondere süßes Orangenöl, Geraniol, Rosenöl, Lilial, α -Hexylzimtaldehyd, Iso E Super, α -Amylzimtaldehyd, Propidyl, Hexylsalicylat, Cedramber, Myraldyacetat, PTBCA 25 cis (Cyclohexanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-, acetate), Linalool, Tetrahydrolinaool, Citronellol, Aldehyd C12, Troenan, Floramat, Diphenylether, Isoraldein 70, Cyclohexylsalicylat, Sandelice, Boisambrene Forte.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gewichtsprozent der gesamten Zubereitung. Bevorzugt sind Gehalte von 0,1 - 1,5 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 – 1,0 Gewichtsprozent. Typische Zubereitungen enthalten z.B. 0,5 Gewichtsprozent Duftstoffe. Es sind jedoch auch höhere Gehalte, z.B. 2 – 5 Gewichtsprozent, möglich.

Als flüssige Templatpartikel verwendet man besonders bevorzugt eine Ölphase, z.B. Paraffinöl, Miglyol (C_8 , C_{12} -Triglycerid), Silikonöle oder Parfümöl oder Mischungen davon, und als kontinuierliche Flüssigphase eine wässrige Phase, z.B. eine salzhaltige wässrige Lösung, wobei die Salzkonzentration vorzugsweise zwischen 0,001 mM bis 1 M oder höher beträgt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht aber auch die Verwendung von kontinuierlichen Gelphasen, insbesondere wässrig-geligen Phasen.

Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass an der Grenze zwischen Templatpartikel und kontinuierlicher Flüssigphase ein Film gebildet wird. Bei Verwendung von Ölropfchen als Templatpartikel kann hierzu ein Polyelektrolyt oder Polyelektrolytkomplex verwendet werden, welcher in der Ölphase löslich ist. Alternativ oder zusätzlich kann der Polyelektrolyt bzw. Polyelektrolytkomplex auch in der kontinuierlichen Flüssigphase, z.B. einer wässrigen Phase gelöst sein. Darüber hinaus können auch grenzflächenaktive

Copolymere eingesetzt werden, die Monomere unterschiedlicher Polarität enthalten.

Beispielsweise können Simplex-Verbindungen als amphiphile Polyelektrolyten eingesetzt werden, die (a) polykationische Polymere und Anionen, beispielsweise monomere Anionen wie etwa Salze organischer Säuren, z.B. Carbonsäuren oder auch polymere Anionen wie etwa Polyacrylate oder (b) polyanionische Polymere und Kationen, z.B. kationische Monomere oder Polymere enthalten. Das oleophile Verhalten dieser Verbindungstypen ist durch die Auswahl der entsprechenden Gegenionen zum Polymer beeinflussbar. Des weiteren können auch polyfunktionelle zwitterionische Tenside, bei denen es sich ebenfalls um amphiphile Verbindungen handelt, eingesetzt werden. In speziellen Fällen können auch Kombinationen von polyfunktionellen Tensiden und Polyelektrolyt/Gegenion-Paaren eingesetzt werden. Die Konzentration des Polyelektrolyten beträgt vorzugsweise bis maximal 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Templatpartikels.

Erfahrungsgemäß lassen sich flüssige Templatpartikel, insbesondere Öltröpfchen, die eine Kombination aus einer Simplexverbindung und einem polyfunktionellen Tensid enthalten, besonders gut dispergieren und es werden Tröpfchen mit einer gleichmäßigen Größenverteilung erhalten. Weiterhin sind die bei Verarbeitung entstehenden Dispersionen stabiler.

Beispiele für amphiphile Polyelektrolyte sind Simplex-Verbindungen aus Ammoniumionen enthaltenden Polykationen und hydrophoben organischen Anionen, wie etwa den Salzen organischer Säuren, z.B. Carbonsäuren mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder Polyanionen, wie etwa Polyacrylat oder Polymethacrylat. Spezifische Beispiele sind Poly(diallyldimethyl)ammonium-stearat, -palmitat, -oleat oder -ricinolat, Poly(alkyl-methyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium)-polyacrylat oder Poly(alkyl-dihydroxyethyl-ethyl-ammonium)-polyacrylat, wobei das Molekulargewicht des Polykations vorzugsweise ≥ 150.000 D und besonders bevorzugt ≥ 200.000 D beträgt. Beispiele für geeignete polyfunktionelle Tenside sind amphiphile Polymere mit kationischen Ammoniumgruppen und anionischen Sulfonat-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat-, Phosphat- und/oder Carboxylatgruppen.

Spezifische Beispiele für geeignete Tenside sind Alkyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium-sulfobetain-sulfinat, Alkyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium-sulfobetain-sulfonat, ethyliertes Alkyl- oder Dialkyl-ammoniumbetain oder Alkyl-dimethyl-ammonium-propyl-modifizierte Polysiloxane oder Siloxan-sulfobetain-sulfone.

Die Größe der zu beschichtenden Emulsionstropfen kann bis zu 50 µm erreichen. Vorzugsweise ist die Größe der Tropfen jedoch bis zu 10 µm, besonders bevorzugt von 5 nm bis 10 µm und am meisten bevorzugt von 5 nm bis 5 µm. Die Größe der Tropfen kann durch geeignete Behandlungsmethoden, z.B. Ultraschall, Emulgieren mit einem Dispergator, Extrudieren und/oder durch Zugabe von grenzflächenaktiven Stoffen zur kontinuierlichen Flüssigphase eingestellt werden.

Die flüssigen Templatpartikel können eine homogene Flüssigkeit darstellen. Sie können jedoch auch eine Lösung, eine Emulsion oder eine Suspension umfassen. Weiterhin können die flüssigen Templatpartikel aus einer flüssig-kristallinen Substanz bestehen oder diese enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Templatpartikel ver kapselt, die einen zusätzlichen Wirkstoff enthalten. Generell können Wirkstoffe ver kapselt werden, die im flüssigen Templatpartikel gelöst oder dispergiert sind. Der Wirkstoff kann beispielsweise ausgewählt werden aus Katalysatoren, Polymeren, Farbstoffen, Sensormolekülen, Aromastoffen oder anderen Ölen.

Beispielsweise können auch organische Flüssigkeiten wie etwa Alkohole oder Kohlenwasserstoffe, z.B. Hexanol, Octanol, Octan oder Decan ver kapselt werden. Solche mit einer organischen, nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeit gefüllten Kapseln können auch für chemische Reaktionen, z.B. Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden. So kann das Monomer über dessen Verteilungsgleichgewicht gezielt im Innenraum der Kapseln angereichert werden. Gegebenenfalls kann die Monomerenlösung bereits vor Beginn der Synthese im Innenraum eingekapselt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, Kapseln zum Einschluss von weiteren Wirkstoffen herzustellen. Die Beladung des Innenraums mit Molekülen kann dadurch erfolgen, dass die Permeabilität der Hülle als Funktion der externen physikalischen und chemischen Parameter variiert wird. Zur Beladung wird ein Zustand hoher Permeabilität eingestellt. Das eingeschlossene Material wird anschließend durch Veränderung der äußeren Parameter und/oder Verschluss der Poren, beispielsweise durch Kondensation der Hülle oder chemische und/oder thermische Modifikation der Poren oder Kanäle zurückgehalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Abscheidung geladener und/oder nicht geladener Komponenten auf dem Templatpartikel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die zur Bildung der Hülle erforderlichen Komponenten zumindest einen Polyelektrolyten, beispielsweise zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyten und/oder ein polyvalentes Metallkation und einen negativ geladenen Polyelektrolyten.

Unter Polyelektrolyten werden allgemein Polymere mit ionisch dissoziierbaren Gruppen, die Bestandteil oder Substituent der Polymerkette sein können, verstanden. Üblicherweise ist die Zahl dieser ionisch dissoziierbaren Gruppen in Polyelektrolyten so groß, dass die Polymeren in der dissozierten Form (auch Polyionen genannt) wasserlöslich sind. Hierin werden unter dem Begriff Polyelektrolyte auch Ionomere verstanden, bei denen die Konzentration der ionischen Gruppen für eine Wasserlöslichkeit nicht ausreichend sind, die jedoch genügend Ladungen aufweisen, um eine Selbstassemblierung einzugehen. Bevorzugt umfasst die Hülle "echte" Polyelektrolyte. Je nach Art der dissoziierbaren Gruppen werden Polyelektrolyte in Polysäuren und Polybasen unterteilt. Aus Polysäuren entstehen bei der Dissoziation unter Abspaltung von Protonen Polyanionen, die sowohl anorganische als auch organische Polymere sein können.

Polybasen enthalten Gruppen, die in der Lage sind, Protonen, z.B. durch Reaktion mit Säuren unter Salzbildung, aufzunehmen. Polybasen können ketten- bzw.

seitenständige dissoziierbare Gruppen aufweisen und bilden durch Aufnahme von Protonen Polykationen.

Erfindungsgemäß geeignete Polyelektrolyte sind sowohl Biopolymere, wie etwa Alginsäure, Gummi Arabicum, Nukleinsäuren, Pektine, Proteine und andere, sowie chemisch modifizierte Biopolymere, wie etwa ionische oder ionisierbare Polysaccharide, z.B. Carboxymethylcellulose, Chitosan und Chitosansulfat, Ligninsulfonate sowie synthetische Polymere, wie etwa Polymethacrylsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylphosphonsäure und Polyethylenimin.

Geeignete Polyanionen umfassen natürlich vorkommende Polyanionen und synthetische Polyanionen. Beispiele für natürlich vorkommende Polyanionen sind Alginat, Carboxymethylamylose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethyldextran, Carageenan, Cellulosulfat, Chondroitinsulfat, Chitosansulfat, Dextransulfat, Gummi Arabicum, Gummi Guar, Gummi Gellan, Heparin, Hyaluronsäure, Pektin, Xanthan und Proteine bei einem entsprechenden pH-Wert. Beispiele für synthetische Polyanionen sind Polyacrylate (Salze der Polyacrylsäure), Anionen von Polyaminosäuren und deren Copolymeren, Polymaleinat, Polymethacrylat, Polystyroleulfat, Polystyrolsulfonat, Polyvinylphosphat, Polyvinylphosphonat, Polyvinylsulfat, Polyacrylamidmethylpropansulfonat, Polylactat, Poly(butadien-/maleinat), Poly(ethylen/maleinat), Poly(ethacrylat/acrylat) und Poly(glycerin-methacrylat).

Geeignete Polybasen umfassen natürlich vorkommende Polykationen und synthetische Polykationen. Beispiele für geeignete natürlich vorkommende Polykationen sind Chitosan, modifizierte Dextrane, z.B. Diethylaminoethyl-modifizierte Dextrane, Hydroxymethylcellulosetrtrimethylamin, Lysozym, Polylysin, Protaminsulfat, Hydroxyethylcellulosetrtrimethylamin und Proteine bei entsprechendem pH-Wert. Beispiele für synthetische Polykationen sind Polyallylamin, Polyallylaminhydrochlorid, Polyamine, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Polybren, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Polyimidazolin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Poly(acrylamid/methacryloxypropyltrimethylammoniumbromid),

Poly(diallyldimethylammoniumchlorid/N-isopropylacrylamid),
Poly(dimethylaminoethylacrylat/acrylamid), Polydimethylaminoethylmethacrylat,
Polydimethylaminoepichlorhydrin, Polyethyleniminoepichlorhydrin,
Polymethacryloxyethyltrimethylammoniumbromid,
Hydroxypropylmethacryloxyethyldimethylammoniumchlorid,
Poly(methyldiethylaminoethylmethacrylat/acrylamid), Poly(methyl/guanidin),
Polymethylvinylpyridiniumbromid, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethyl-methacrylat) und Polyvinylmethylpyridiniumbromid.

Es können lineare oder verzweigte Polyelektrolyte eingesetzt werden. Die Verwendung linearer Polyelektrolyte führt zu weniger kompakten Polyelektrolytmultifilmen mit einem höheren Grad der Wandporosität. Zur Erhöhung der Kapselstabilität können Polyelektrolytmoleküle innerhalb und/oder zwischen den einzelnen Schichten vernetzt werden, z.B. durch Crosslinking von Aminogruppen mit Aldehyden.

Weiterhin können amphiphile Polyelektrolyte, z.B. amphiphile Block- oder Randomcopolymere mit partiellem Polyelektrolytcharakter eingesetzt werden. Solche amphiphilen Copolymeren bestehen aus Einheiten unterschiedlicher Funktionalität, z.B. einerseits sauren oder basischen Einheiten und andererseits hydrophoben Einheiten wie Styrolen, Dienen oder Siloxanen etc. die als Blöcke oder statistisch verteilt über das Polymer angeordnet sein können. Durch Verwendung von Copolymeren, die als Funktion äußerer Bedingungen ihre Struktur ändern, können die Kapselwände bezüglich ihrer Permeabilität oder anderer Eigenschaften definiert gesteuert werden. Hierzu bieten sich beispielsweise schwache Polyelektrolyte, Polyampholyte oder Copolymeren mit einem Poly(N-isopropyl-acrylamid)-Anteil, z.B. Poly(N-isopropylacrylamid-acrylsäure) an, die über das Gleichgewicht von Wasserstoffbrückenbindungen ihre Wasserlöslichkeit als Funktion der Temperatur ändern, was mit einer Quellung einhergeht.

Durch Verwendung von unter bestimmten Bedingungen abbaubaren, z.B. photo-, säure-, base-, salz- oder thermolabilen Polyelektrolyten kann über die Auflösung

der Kapselwände die Freisetzung von eingeschlossenen Wirkstoffen gesteuert werden. Weiterhin können für bestimmte Anwendungsmöglichkeiten auch leitende Polyelektrolyte oder Polyelektrolyte mit optisch aktiven Gruppen, z.B. optischen Aufhellern, als Kapselkomponenten verwendet werden. Ferner ist es möglich, Partikel mit magnetischen Eigenschaften in die Hülle einzubauen. Dies ermöglicht z.B. die Identifizierbarkeit der Endprodukte, was für den Produktschutz, insbesondere zur Verhinderung von Markenpiraterie von Vorteil ist.

Durch geeignete Wahl der Polyelektrolyte ist es möglich, die Eigenschaften und Zusammensetzung der Polyelektrolythülle der erfindungsgemäßen Kapseln definiert einzustellen. Dabei kann die Zusammensetzung der Hüllen durch die Wahl der Substanzen beim Schichtaufbau in weiten Grenzen variiert werden. Grundsätzlich ergeben sich keine Einschränkungen hinsichtlich der zu verwendenden Polyelektrolyte bzw. Ionomere, solange die verwendeten Moleküle eine genügend hohe Ladung aufweisen und/oder die Fähigkeit besitzen, über andere Wechselwirkungsarten, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen und/oder hydrophobe Wechselwirkungen, eine Bindung mit der darunter liegenden Schicht einzugehen.

Geeignete Polyelektrolyte sind somit sowohl niedermolekulare Polyelektrolyte bzw. Polyionen als auch makromolekulare Polyelektrolyte, beispielsweise Polyelektrolyte biologischer Herkunft.

Von besonderer Bedeutung für die Verwendung der Kapseln ist die Permeabilität der Hüllwand. Wie bereits oben ausgeführt, ermöglicht die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Polyelektrolyte die Herstellung einer Vielzahl von Hüllkompositionen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Insbesondere kann die elektrische Ladung der Außenhülle dem Anwendungszweck angepasst werden. Zudem kann die Innenhülle an jeweils verkapselte Wirkstoffe angepasst werden, wodurch z.B. eine Stabilisierung des Wirkstoffs erzielt werden kann. Daneben kann auch die Permeabilität der Hüllwand durch die Wahl der Polyelektrolyte in der Hülle und durch die Wanddicke sowie die Umgebungsbedingungen beeinflusst werden. Dadurch ist eine selektive Gestaltung der

Permeabilitätseigenschaften sowie eine definierte Veränderung dieser Eigenschaften möglich.

Die Permeabilitätseigenschaften der Hülle können durch Poren in mindestens einer der Polyelektrolytschichten weiter modifiziert werden. Solche Poren können bei geeigneter Wahl durch die Polyelektrolyte selbst gebildet werden. Neben den Polyelektrolyten kann die Hülle aber auch andere Substanzen umfassen, um eine gewünschte Permeabilität zu erzielen. So kann insbesondere durch Einbringen von Nanopartikeln mit anionischen und/oder kationischen Gruppen oder von grenzflächenaktiven Substanzen, wie etwa Tensiden und/oder Lipiden, die Permeabilität für polare Komponenten gesenkt werden. Durch die Inkorporation von selektiven Transportsystemen, wie z.B. Carriern oder Kanälen, in die Polyelektrolythülle, insbesondere in Lipidschichten, ist eine genaue Anpassung der transversalen Transporteigenschaften der Hülle an den jeweiligen Anwendungszweck möglich. Die Poren oder Kanäle der Hüllwand können durch chemische Modifizierung und/oder Änderung der Umgebungsbedingungen gezielt geöffnet bzw. verschlossen werden. So führt beispielsweise eine hohe Salzkonzentration des Umgebungsmediums zu einer hohen Durchlässigkeit der Hüllwand.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das schichtweise Aufbringen von Polyelektrolyten auf die durch Zusatz amphiphiler Polyelektrolyte vorbehandelten flüssigen Templatpartikeln. Das schichtweise Aufbringen von Polyelektrolyten umfasst vorzugsweise mehrere, insbesondere mehr als vier Verfahrensschritte, wobei nacheinander entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte aus der kontinuierlichen Flüssigphase auf dem Templatpartikel abgeschieden werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst eine komplexe Präzipitation von Multischichten oder Koaervation mehrerer, z.B. zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. Dabei werden in der Beschichtungsemulsion die Beschichtungskomponenten in komplexierter Form vorgelegt, z.B. als Komplexe zweier entgegengesetzt geladener

Polyelektrolyte, und durch Veränderung der Medienbedingungen eine Übertragung (Umverteilung) der Komponenten auf die Grenzschicht zwischen Templatpartikel und kontinuierlicher Phase bewirkt. Zur Durchführung dieses Verfahrens werden beispielsweise die filmbildenden Komponenten in einer Lösung, z.B. in einer alkalischen Lösung, gehalten, in der beide simultan, ohne miteinander zu reagieren, vorliegen. Zu dieser Lösung werden die zu beschichtenden Templatpartikel zugegeben. Anschließend wird mit Säure, z.B. HCl bis in den Neutralbereich titriert, wobei eine Einkapselung der Templatpartikel stattfindet. Nach Abtrennung der eingekapselten Partikel von den Komplexen in der freien Lösung, z.B. durch Filtration, Zentrifugation, Sedimentation (Aufrahmung) oder Phasenseparation, können die Templatpartikel gegebenenfalls aufgelöst werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Oberflächenpräzipitation aus einer Lösung enthaltend einen Komplex aus einem niedermolekularen Ion und einem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten erfolgen. Beispiele für geeignete niedermolekulare Ionen sind Metallkationen, anorganische Anionen wie Sulfat, Carbonat, Phosphat, Nitrat etc., geladene Tenside, geladene Lipide und geladene Oligomere in Kombination mit einem entsprechend entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Hierbei wird eine verteilte Quelle für den einen Polyelektrolyten bei gleichzeitiger Anwesenheit des anderen Polyelektrolyten erzeugt. Der Polyelektrolyt des Komplexes kann sowohl das Polykation als auch das Polyanion sein. Die Wahl hängt von dem vorgelegten Templatpartikel und anderen Vorgaben ab. In dieser Ausführungsform wird beispielsweise ein positiv geladener Polyelektrolyt mit einem mehrfach negativ geladenen niedermolekularen Anion, z.B. Sulfat zu einer Lösung des negativ geladenen Polyelektrolyten und einer Suspension der Templatpartikel gegeben, wobei eine Beschichtung der Templatpartikel stattfindet. Die beschichteten Templatpartikel können von den freien Komplexen beispielsweise durch Zentrifugation, Filtration und anschließendes Waschen abgetrennt werden und - sofern es sich um lösliche Partikel handelt - zur Herstellung von Mikrokapseln aufgelöst werden.

Noch eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfasst die Oberflächenpräzipitation aus einer Lösung enthaltend partiell destabilisierte Polyelektrolytkomplexe (Polykation/Polyanion) mittels Salzzugabe und/oder pH-Variation. Hierbei erfolgt eine allmähliche Übertragung von Polyelektrolyten aus den Komplexen auf die Templatoberfläche. Hierzu können der negativ und der positiv geladene Polyelektrolyt in eine wässrige Lösung mit hohem Salzgehalt, vorzugsweise einem Salzgehalt von $\geq 0,5$ Mol/l, z.B. 1 M NaCl, eingebracht und gerührt werden. Nach Zugabe der Templatpartikel werden diese beschichtet. Die beschichteten Templatpartikel können beispielsweise durch Zentrifugation, Filtration, Sedimentation oder andere bekannte Phasenseparationsverfahren und anschließendes Waschen gewonnen und gegebenenfalls zur Erzeugung von Mikrokapseln aufgelöst werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Hülle niedermolekulare Kationen, z.B. Metallkationen und mindestens einen negativ geladenen Polyelektrolyten. Als Kationen kommen beispielsweise divalente und insbesondere trivale Kationen zum Einsatz. Beispiele für geeignete Kationen sind Erdalkalimetallkationen, Übergangsmetallkationen und Seltenerdelementkationen, wie etwa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Tb^{3+} und Fe^{3+} . Andererseits können auch monovalente Kationen wie Ag^+ eingesetzt werden. Durch Reduktion von Metallkationen können mit einer Metallschicht überzogene Templatpartikel erzeugt werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die zur Bildung der Hülle erforderlichen Komponenten zumindest ein Makromolekül, z.B. ein abiotogenes Makromolekül, wie etwa ein organisches Polymer, oder ein Biomolekül, wie etwa eine Nukleinsäure, z.B. DNA, RNA oder ein Nukleinsäureanalogon, ein Polypeptid, ein Glykoprotein oder ein Polysaccharid mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise ≥ 5 kD, und besonders bevorzugt ≥ 10 kD. Die Makromoleküle können Ladungen tragen, z.B. wie Nukleinsäuren oder aber auch ungeladen sein, wie etwa Polysaccharide, z.B. Dextran. Die Makromoleküle können gegebenenfalls mit Polyelektrolyten und/oder polyvalenten Metallkationen kombiniert werden, wobei z.B. Kombinationen von makromolekularen und

niedermolekularen biologischen Zellsubstanzen, makromolekularen und niedermolekularen abiotogenen Substanzen und makromolekularen und niedermolekularen biogenen und abiotogenen Substanzen verwendet werden können.

In noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die zur Bildung der Hülle vorgegebenen Komponenten ein Gemisch mehrerer Polyelektrolyte und/oder Lipide und/oder Proteine und/oder Peptide und/oder Nukleinsäuren und/oder weiterer organischer und anorganischer Verbindungen biogener oder abiotogener Herkunft. Durch geeignete Zusammensetzung der flüssigen kontinuierlichen Phase bezüglich Salzgehalt, pH-Wert, Co-Lösungsmittel, Tenside und durch geeignete Wahl der Beschichtungsbedingungen, z.B. Temperatur, rheologische Bedingungen, Anwesenheit elektrischer und/oder magnetischer Felder, Anwesenheit von Licht, etc. werden die diversen Hüllkomponenten zur Selbstassemblierung auf den Templaten unter Bildung komplexer Strukturen mit vielfältigen biomimetischen Eigenschaften veranlasst.

Das Aufbringen gemäß Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt unter Bedingungen, sodass um das Templat eine Hülle mit definierter Dicke im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 5 bis 30 nm und am meisten bevorzugt 10 bis 20 nm gebildet wird. Die Wandstärke und die Homogenität der Kapselhülle werden beim schichtweisen Aufbringen durch die Anzahl und Zusammensetzung der Schichten und bei Präzipitation durch deren Prozessführung bestimmt, die im Wesentlichen von der Konzentration der Templatpartikel, der Konzentration der Beschichtungskomponenten und der Geschwindigkeit der die Präzipitation bewirkenden Löslichkeitsveränderung in der Flüssigkeitsphase abhängt.

Die Kapselhülle soll nach dem Einbringen der umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika möglichst langzeitstabil sein, damit die Wirkstoffe bei der Lagerung der Endprodukte innerhalb der Kapselstrukturen geschützt vorliegen. Sofern keine besonders aggressiven Umweltbedingungen vorliegen, ist dies bei den nach dem erfindungsgemäßen

Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmitteln oder Kosmetika auch der Fall. Im Falle von aggressiven Umweltbedingungen, wie z.B. hohe Temperaturen oder niedrige oder hohe pH-Werte, lässt sich die Lagerstabilität durch Variation der Wandstärke und des Aufbaus der Kapselhülle steuern und verbessern. Eine Freisetzung der Parfümöl erfolgt dann bei der Anwendung oder nach der Anwendung. Die Freisetzung der Wirkstoffe bei der Anwendung kann im Falle der Wasch- und Reinigungsmittel beispielsweise durch Auflösen oder partielles Auflösen der Hülle beim Waschvorgang erfolgen. Im Falle der Kosmetika können die Wirkstoffe bei der Anwendung beispielsweise freigesetzt werden, indem die Kapselhüllen beim Auftragen auf die Haut durch mechanischen Druck zerstört werden. Eine Freisetzung der Wirkstoffe aus stabilen Kapseln nach der Anwendung lässt sich durch die Permeabilität der Hüllwand regeln. Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Polyelektrolyte die Herstellung einer Vielzahl von Hüllkompositionen mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Ein Aufbringen durch Präzipitation kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass ein Teil der die Hülle bildenden Komponenten in der Flüssigphase vorgelegt und anschließend eine oder mehrere weitere Hüllkomponenten zugegeben wird. Ein derartiger Präzipitationsschritt kann beispielsweise für eine Kombination von Metallkationen und entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit der Präzipitation besteht darin, dass die zur Bildung der Hülle erforderlichen Komponenten bereits vollständig in der Flüssigphase vorliegen und eine die Präzipitation bewirkende Veränderung der Flüssigphase erfolgt. Diese Veränderung der Flüssigphase kann beispielsweise eine Veränderung des pH-Werts und/oder eine Veränderung der Zusammensetzung der Flüssigphase, z.B. durch Zugabe einer Lösungsmittelkomponente und/oder Entfernen einer Lösungsmittelkomponente umfassen. So kann beispielsweise eine Präzipitation von hydrophilen Biopolymeren wie DNA oder Polysacchariden durch Zugabe von Ethanol zu einer wässrigen Flüssigphase bewirkt werden, während die Präzipitation von Polyelektrolytkombinationen durch Abdampfen eines organischen Lösungsmittels, wie etwa Aceton aus der Flüssigphase erfolgen kann.

Die zur Bildung der Hülle verwendeten Komponenten können alternativ oder zusätzlich auch Nanopartikel, z.B. organische oder anorganische Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel mit elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften, z.B. Magnetit oder CdTe, umfassen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren die Durchführung von zumindest einem zusätzlichen Beschichtungsschritt vor und/oder nach dem Präzipitationsschritt umfassen. Ein derartiger zusätzlicher Beschichtungsschritt kann beispielsweise das Aufbringen einer oder mehrerer Lipidschichten und/oder das schichtweise Aufbringen von Polyelektrolyten umfassen.

Durch Abscheidung von Lipidschichten und/oder amphiphiler Polyelektrolyten auf der Polyelektrolythülle kann eine Modifizierung der Permeabilität einer Hülle erreicht werden. Auf diese Weise kann die Permeabilität der Hüllen für kleine und polare Moleküle sehr stark vermindert werden. Beispiele für Lipide, die auf den Hüllen abgeschieden werden können, sind Lipide, die mindestens eine ionische oder ionisierbare Gruppe tragen, z.B. Phospholipide wie etwa Dipalmitoylphosphatidinsäure oder zwitterionische Phospholipide wie etwa Dipalmitoylphosphatidylcholin oder auch Fettsäuren bzw. entsprechende langkettige Alkylsulfonsäuren. Bei Verwendung zwitterionischer Lipide können Lipidmultischichten auf der Hülle abgeschieden werden.

Das schichtweise Aufbringen von Polyelektrolyten kann beispielsweise wie in der WO 99/47252 beschrieben, erfolgen. Der schichtweise Hüllenaufbau kann mit einem Präzipitationsschritt beispielsweise so kombiniert werden, dass zunächst auf dem Templatpartikel ein schichtweiser Aufbau von einer geringen Anzahl, z.B. 1 bis 4 Schichten von Polyelektrolyten erfolgt, dem sich ein Präzipitationsschritt anschließt. Alternativ oder zusätzlich kann auch nach den Präzipitationsschritten eine schichtweise Abscheidung von Polyelektrolyten auf der Hülle erfolgen. Auch kann in und/oder auf den Hüllen eine chemische Reaktion erfolgen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Kapseln herstellen, deren Größenverteilung derjenigen von Emulsionen entspricht und die im Gegensatz zu tensidstabilisierten Systemen keine Änderung der Größenverteilung im Sinne einer Ostwald-Reifung zeigen. Die Kapseln sind sehr stabil gegenüber chemischen, biologischen, mechanischen und thermischen Belastungen. Sie lassen sich bei geeigneter Zusammensetzung trocknen und wieder resuspendieren. Sie lassen sich als Konzentrat in wässrigen oder wässrig-gelartigen Phasen aufbewahren.

Das Verhältnis Kern/Wand der Kapseln beträgt vorzugsweise 95/5 – 60/40, insbesondere 90/10 – 75/25.

Weiterhin soll die Erfindung durch die nachfolgenden Figuren und Beispiele erläutert werden.

Figur 1 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassend die einstufige Bildung einer Polyelektrolyt/Ion-Hülle auf kolloidalen flüssigen Templatpartikeln.

Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, umfassend eine Selbstassemblierung von Polymerfilmen auf der Oberfläche von kolloidalen flüssigen Partikeln.

Die Figuren 1 und 2 zeigen eine schematische Darstellung von zwei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Gemäß Figur 1 wird eine Suspension von flüssigen und mit amphiphilen Polyelektrolyten versetzten Templatpartikeln (2) hergestellt, die ein Parfümöl und Metallionen, z.B. Ionen eines polyvalenten Metalls oder Ionen eines Edelmetalls, wie etwa Ag^+ (4) enthalten. Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung mit negativ geladenen Polyelektrolytmolekülen (6) erfolgt eine Präzipitation einer Ion/Polyelektrolyt-Hülle auf den Templatpartikeln. Die beschichteten Templatpartikel (8) können auf unterschiedliche Art und Weise weiter prozessiert werden. So können die Templatpartikel aufgelöst werden. Durch Reduktion der Metallionen werden

metallbeschichtete Kapseln (12) erhalten. Durch schichtweises Aufbringen entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte (14a, 14b) werden Kapseln mit einer anisotropen Hülle hergestellt, wobei der innere Teil eine Ion/Polyelektrolyt-Hülle und der äußere Teil eine durch schichtweisen Aufbau erzeugte Polyelektrolyt/Polyelektrolythülle ist. Anschließend können die Templatpartikel aufgelöst werden. Durch Entfernung der Metallionen (4) kann der innere Ion/Polyelektrolyt-Teil der Hülle aufgelöst werden, sodass das Parfümöl und das Polymer (6) im Inneren der aus den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (14a, 14b) gebildeten Hülle verkapst sind (20).

Eine weitere Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 2 gezeigt. Es wird eine Suspension kolloidaler flüssiger und mit amphiphilen Polyelektrolyten versetzter Templatpartikel (32), die ein Parfümöl umfassen, in einer Flüssigphase vorgelegt, die ein Polymer, z.B. eine Nukleinsäure, ein Protein, ein Polysaccharid oder ein synthetisches Polymer, in gelöster Form enthalten. Durch Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung, z.B. tropfenweise Zugabe von Ethanol oder eines anderen Lösungsmittels, in dem das Polymer nicht oder nur schlecht löslich ist, erfolgt eine Präzipitation des Polymers, wobei mit dem Polymer beschichtete Templatpartikel (36) entstehen, die eingeschlossenes bzw. umhülltes Parfümöl enthalten. Durch schichtweise Abscheidung von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (38a, 38b) werden beschichtete Templatpartikel mit anisotroper Hülle (40) erzeugt, wobei der innere Abschnitt der Hülle durch das präzipitierte Polymer und der äußere Abschnitt durch Schichten entgegengesetzt geladener Polyelektrolyten gebildet wird. Bei Verwendung löslicher Templatpartikel können diese aufgelöst werden, wobei ein in der Polyelektrolyt/Polyelektrolyt-Hülle verkapstes Polymer (42), welches Parfümöl enthält, gebildet wird.

BeispieleBeispiel 1 – Herstellung von Parfümölmischungen

Folgende Parfümölmischungen wurden hergestellt:

1.1

Pos	Menge/g	Riechstoff
1	32,4	Lilial
2	17,8	Hexylzimtaldehyd (alpha)
3	11,8	Isoraldein 70
4	8,6	Iso E Super
5	7,2	Amylzimtaldehyd (alpha)
6	6,4	Propidyl
7	5,2	Hexylsalicylat
8	3,5	Cedramber
9	1,8	Myraldylacetat
10	1,8	PTBCA 25 cis
11	1,4	Linalool
12	0,8	Tetrahydrolinalool
13	0,6	Citronellol, rein
14	0,7	Aldehyd C12

1.2

Pos	Menge/g	Riechstoff
1	10	Lilial
2	10	Hexylzimtaldehyd (alpha)
3	10	Isoraldein
4	10	Troenan
5	10	Floramat
6	10	Dipheylether
7	10	Hexylsalicylat
8	10	Cyclhexylsalicylat
9	10	Sandelice
10	10	Boisambrene forte

Beispiel 2 - Herstellung von durch amphiphile Polyelektrolyte stabilisierten Tröpfchenemulsionen

2.1

0,1 g eines Gemisches aus Hexadecyl/Octadecyl-bis(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Natrium-hexadecyl/octadecyl-bis(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Poly(diallyldimethyl)ammonium-stearat (Gewichtsverhältnis von Simplex-Verbindung zu polyfunktionellem Tensid von 2:1) werden in 10 g Orangenöl, süß, gelöst.

2.2

0,05 g eines Gemisches bestehend aus Hexadecyl/Octadecyl-bis(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Natriumhexadecyl/octadecyl-bis(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Poly[alkyl-methyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium]-polyacrylat (Gewichtsverhältnis von Simplex-Verbindung zu polyfunktionellem Tensid 2:1) werden in 10 g Geraniol gelöst.

2.3

0,05 g Poly(diallyldimethyl)ammonium-poly(stearat) und Poly(diallyldimethyl)-ammonium-poly(erucasäure) werden jeweils in 10 g Orangenöl, süß, gelöst.

2.4

0,05 g Alkyl-dimethyl-ammonium-propyl-modifiziertes polykationisches Polysiloxan werden in 10 g Rosenöl gelöst.

2.5

0,02 g eines Gemisches aus Hexadecyl/Octadecyl-bis(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Natrium-hexadecyl/octadecyl-bis(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfopropyl-ammonium-betain werden in einer Mischung von 5 g Miglyol (C_8, C_{12} -Triglycerid) und 5 g Orangenöl, süß, gelöst.

2.6

0,05 g eines Gemisches bestehend aus Hexadecyl/Octadecyl-bis(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Natriumhexadecyl/octadecyl-bis(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Poly[alkyl-methyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium]-polyacrylat (Gewichtsverhältnis von Simplex-Verbindung zu polyfunktionellem Tensid 2:1) werden in 10 g der Parfumölmischung 1.1 gelöst.

2.7

0,05 g eines Gemisches bestehend aus Hexadecyl/Octadecyl-bis(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Natriumhexadecyl/octadecyl-bis(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfopropyl-ammonium-betain und Poly[alkyl-methyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium]-polyacrylat (Gewichtsverhältnis von Simplex-Verbindung zu polyfunktionellem Tensid 2:1) werden in 10 g der Parfumölmischung 1.2 gelöst.

Beispiel 3 - Schichtweiser Aufbau von Polyelektrolytmultischichten auf Ölträpfchen

Die nach den Vorschriften 2.1 bis 2.7 erhaltenen modifizierten Ölphasen werden in wässrigen Lösungen geeigneter Polyelektrolyte emulgiert. Dabei ist bei 2.1, 2.3 und 2.4 bevorzugt mit einem Polyanion und bei 2.2 bevorzugt mit einem Polykation in der wässrigen Phase fortzufahren. 2.5 kann sowohl in polykationischen als auch in polyanionischen Systemen weiterverarbeitet werden.

Die erhaltenen Polyelektrolytkomplexe in der Öl/Wasser-Phasengrenze geben der Emulsion die notwendige temporäre Stabilität gegenüber Koaleszenz und stabilisieren ebenfalls die Phasengrenze selbst, so dass mit bekannten schrittweisen oder einschrittigen Verfahren zur Erzeugung der Polyelektrolytmultischichten fortgesetzt werden kann.

1 ml unmodifiziertes Orangenöl oder 1 ml eines mit einem amphiphilen Polyelektrolyten wie in Beispiel 2.1 oder 2.3 beschrieben modifiziertes Öl wird mit 5 ml Poly(styrolsulfonat-natriumsalz) (PSS) mit einem Molekulargewicht von 70.000 D von Aldrich (1 mg/ml in 0,5 M NaCl) mittels Ultraschall mit einem Ultraturrax emulgiert. Dies führt zur Bildung einer ersten Polyelektrolytdoppelschicht an der Phasengrenze zwischen den Emulsionströpfchen und der kontinuierlichen wässrigen Phase.

Anschließend werden unter Schütteln 10 ml Poly(allylaminhydrochlorid) (PAH) mit einem Molekulargewicht von 50 bis 65.000 D von Aldrich (1 mg/ml in 0,5 M NaCl) zur Erzeugung der zweiten Schicht zugemischt. Die dritte Schicht wird durch Zugeben von 15 ml PSS und die vierte Schicht durch Zugeben von 20 ml PAH gebildet. Insgesamt werden auf diese Weise 10 Schichten (zehnte Schicht 50 ml PAH) erzeugt.

Ein mehrfaches Waschen im Scheidetrichter ergibt stabile Emulsionen. Gegebenenfalls können sich Vernetzungsschritte, z.B. durch Glutaraldehyd anschließen.

Beispiel 4 - Komplex-Präzipitation oder Koazervation aus alkalischer PSS/PAH-Lösung mit Emulsionstropfen als Templat

Hierbei wird eine Ausgangslösung der beiden Polyelektrolyte hergestellt, in der beide simultan ohne miteinander zu reagieren in Lösung sind. Das wird erreicht durch Vorlage von 100 ml 0,1 % (w/w) NaOH-Lösung mit 0,1 M NaCl. In dieser Lösung werden nacheinander 300 mg PSS (MG 70.000) und 200 mg PAH (MG

50-65.000) gelöst. Es wird bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Diese Lösung ist für mehrere Stunden stabil. Es werden 20 ml unmodifiziertes Orangenöl oder 20 ml eines Öls nach Formulierungen 2.1 bis 2.7 dazugegeben. Mit dem Ultraturrax wird anschließend emulgiert und danach rasch mit 10 % (w/w) HCl bis in den Neutralbereich tritriert. Anschließend wird die Emulsion durch mehrmaliges Waschen im Scheidetrichter gereinigt. Es ergibt sich eine über Monate stabile Emulsion.

Beispiel 5 – Ein-Schritt-Präzipitation aus einer Lösung enthaltend einen Komplex aus einem Polyelektrolyten und einem mehrwertigen Ion

Lösung I: 1 ml PSS-Lösung (2 mg/ml) wird mit 200 µl einer $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (2×10^{-2} M) gemischt. Das resultierende Ladungsverhältnis zwischen Sulfat und Yttrium ist 5:3.

Lösung II: 400 µl Orangenöl werden mit 1 ml Wasser gemischt. Die Mischung wird für 3 bis 4 Minuten mit Ultraschall in einem Ultraturrax emulgiert.

Lösung I wird anschließend rasch zu Lösung II gegeben und die resultierende Emulsion für 2 Minuten im Vortex geschüttelt. Die Emulsion ist für mehr als 20 Stunden stabil und kann gegebenenfalls als Ausgangssystem für weitere Beschichtungen dienen.

Beispiel 6 – Einbringen in Wasch- und Reinigungsmittel

Zwei Weichspülformulierungen (Zusammensetzungen s. Tab. 1) wurden jeweils mit 0,5 % der nach dem Beispiel 4 beschriebenen Verfahren hergestellten Mikrokapseln versetzt. Anschließend wurden Textilien aus Baumwolle mit einer Weichspülerlösung 5 min behandelt. Das Mengenverhältnis von Weichspülern zu Trockenwäsche betrug 10,3 g/kg, das Flottenverhältnis 1 : 5.

Es wurden Kapseln mit a) Orangenöl und b) den Parfumölmischungen gemäß Beispiel 1.1 und c) gemäß Beispiel 1.2 verwendet.

Bei allen Proben (Weichspülerformulierungen A und B, jeweils mit a), b) und c)) konnte durch sensorische Prüfung beim Bügeln, durch leichtes Reiben sowie bei der Behandlung im Trockner und der Lagerung eine stärkere Duftfreisetzung im Vergleich mit den Referenzproben, die unverkapselte Parfümöl enthielten, deektiert werden.

Als Vergleichsmittel wurden jeweils Weichspüler gewählt, deren Artikel an freiem Parfüm dem Gesamtparfümanteil (frei und verkapselt) der erfindungsgemäßen Mittel entsprach.

Die Wahrnehmung der Intensität der Parfümöl erfolgte nach Ausrüstung, Schleudern und eintätigem, hängenden Trocknen über den Duftindruck beim anschließenden Bügeln. Hier zeigte sich, dass die erfindungsgemäß ausgerüsteten Textilien eine deutlich stärkere Duftintensität als die Referenzmuster aufwiesen.

Die Wahrnehmung der Intensität der Parfümöl erfolgte ferner nach 2, 6 und 9 Tagen Schranklagerung nach Ausrüstung, Schleudern und eintätigem, hängendem Trocknen. Auch hier zeigte sich, dass die erfindungsgemäß ausgerüsteten Textilien nach Lagerung noch eine deutlich stärkere Duftintensität aufwiesen, als die gleichlang gelagerten Referenzmuster.

Die Grundrezeptur der untersuchten Weichspüler besteht aus:

Tabelle 1: Rezepturen für Weichspüler, Mengenangaben in Gew.-%

Rezeptur	A	B
Kationisches Tensid ¹	5,0	16,0
Mg Cl ₂ ·6 H ₂ O	0,3	0,55

Entschäumer, Wasser	Rest	Rest
---------------------	------	------

¹ Stepantex VL 90 A®, N-Methyl-N(2-hydroxyethyl)-N, N-(ditalgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, additiviert mit Stepanquat X 9124® ex Stephan Europe, 3-Talgamidopropyl-dimethylammoniummethosulfat, 90 % in Isopropanol.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einbringen von Parfümöl in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika, umfassend die Schritte:
 - (a) Bereitstellen einer Emulsion von flüssigen Templatpartikeln, die mindestens ein Parfümöl umfassen, in einer kontinuierlichen Flüssig- oder Gelpause, wobei in den flüssigen Templatpartikeln und/oder der kontinuierlichen Phase mindestens ein amphiphiler Polyelektrolyt oder Polyelektrolytkomplex oder ein Copolymer aus geladenen hydrophilen Monomeren und öllöslichen Monomeren gelöst ist, und wobei an der Phasengrenze zwischen dem flüssigen Templatpartikel und der kontinuierlichen Phase ein Film gebildet wird;
 - (b) Aufbringen einer Hülle auf den an der Phasengrenze gebildeten Film; und
 - (c) Einbringen der umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Wasch- und Reinigungsmittel oder Kosmetika.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Schritt (b) und Schritt (c) eine Aufarbeitung und gegebenenfalls eine Isolierung der umhüllten Templatpartikel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion von flüssigen Templatpartikeln in der kontinuierlichen Flüssig- oder Gelpause mehrere Parfümöl umfaßt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der folgenden Verbindungen als Parfümöl verwendet wird: Orangenöl, insbesondere süßes Orangenöl, Geraniol, Rosenöl, Lilial, α -Hexylzimtaldehyd, Iso E Super, α -Amylzimtaldehyd, Propidyl, Hexylsalicylat,

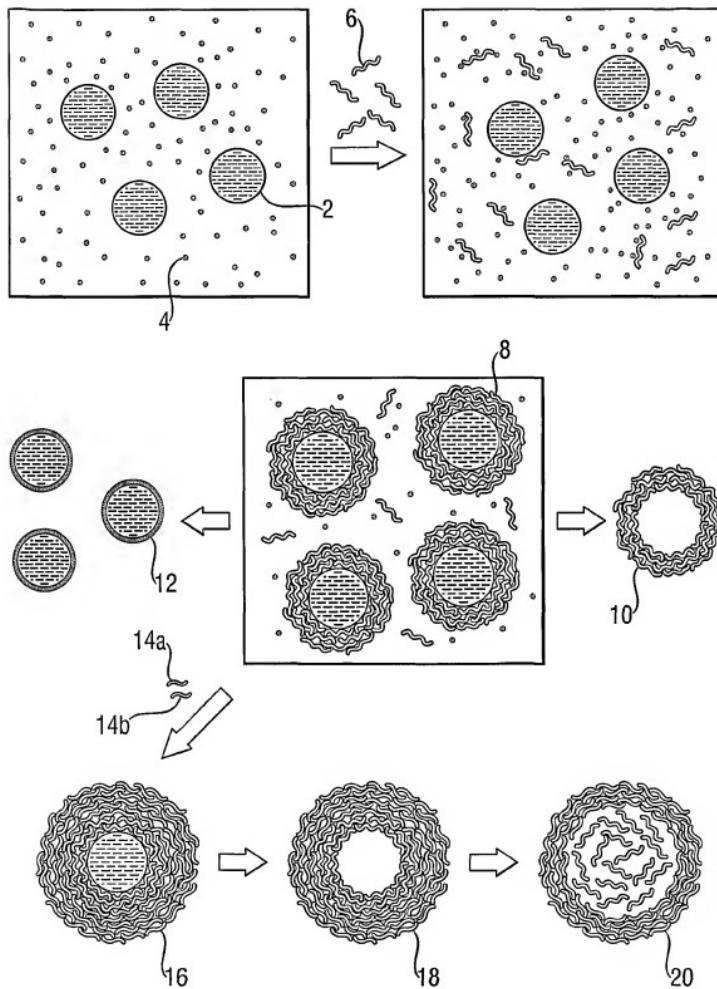
Cedramber, Myraldylacetat, PTBCA 25 cis (Cyclohexanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-, acetate), Linalool, Tetrahydrolinaool, Citronellol, Aldehyd C12, Troenan, Floramat, Diphenylether, Isoraldein 70, Cyclohexylsalicylat, Sandelice, Boisambrene Forte.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige Templatpartikel eine Ölphase und als kontinuierliche Phase eine wässrige oder wässrig-gelige Phase verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Templatpartikel aus Partikeln mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm, insbesondere bis zu 10 µm, ausgewählt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Templatpartikel eine Lösung, eine Emulsion oder eine Suspension umfassen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Templatpartikel aus einer flüssig-kristallinen Substanz bestehen oder diese enthalten.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Templatpartikel einen zusätzlichen Wirkstoff enthalten.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche Wirkstoff aus Katalysatoren, Polymeren, Farbstoffen, Sensormolekülen, Aromastoffen oder anderen Ölen ausgewählt ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der amphiphile Polyelektrolyt Simplex-Verbindungen aus polykationischen oder polyanionischen Polymeren und Anionen oder polyfunktionelle zwitterionische Tenside enthält.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der amphiphile Polyelektrolyt in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Templatpartikel, eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Hülle einen schichtweisen Aufbau und/oder eine Präzipitation von Multischichten und/oder eine Koazervation aus der kontinuierlichen Flüssigphase umfaßt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hülle verwendeten Komponenten zumindest einen Polyelektrolyten umfassen.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hülle verwendeten Komponenten zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyten umfassen.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hülle verwendeten Komponenten eine polyvalentes niedermolekulares Kation und einen negativ geladenen Polyelektrolyten oder ein polyvalentes niedermolekulares Anion und einen positiv geladenen Polyelektrolyten umfassen.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsemulsion die filmbildenden Komponenten in komplexierter Form vorgelegt werden und durch Veränderung der Medienbedingungen eine Übertragung der Komponenten auf die Grenzschicht zwischen Templatpartikel und kontinuierlicher Phase erfolgt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hülle erforderlichen Komponenten zumindest ein Makromolekül umfassen.

- 19.Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Biopolymer, ein abiotogenes Polymer oder ein Gemisch davon gegenbebenfalls in Kombination mit niedermolekularen biogenen und/oder abiotogenen Substanzen verwendet wird.
- 20.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der Hülle Nanopartikel mit elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften verwendet werden.
- 21.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend eine zumindest teilweise Desintegration der Hülle.
- 22.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hülle mit einer Dicke von 1 bis 100 nm, insbesondere 1 bis 50 nm, um die Templatpartikel erzeugt wird.
- 23.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in und/oder auf den Hüllen eine chemische Reaktion durchgeführt wird.
- 24.Verwendung der gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 23 hergestellten umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 25.Verwendung der gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 23 hergestellten umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikel in Kosmetika.
- 26.Wasch- und Reinigungsmittel mit umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikeln, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 – 23.
- 27.Kosmetika mit umhüllten Parfümöl-umfassenden Templatpartikeln, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 – 23.

1 / 2

***Fig. 1***

